

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-15184

(43)公開日 平成6年(1994)1月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 31/06	Z	7821-4G		
31/22	Z	7821-4G		
C 0 7 B 61/00	3 0 0			
C 0 7 F 7/00	A	8018-4H		
C 0 8 F 12/00	M J T	7211-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数20(全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-30695	(71)出願人	590002035 ローム アンド ハース カンパニー ROHM AND HAAS COMPA NY アメリカ合衆国ペンシルバニア州フィラデ ルフィア, インディペンデンス モール ウエスト (番地なし)
(22)出願日	平成5年(1993)2月19日	(72)発明者	ジョン キャロル ドブソン アメリカ合衆国ペンシルバニア州ランズデ ール, レノックス コート 805
(31)優先権主張番号	8 4 0 7 1 4	(74)代理人	弁理士 浅村 皓 (外3名)
(32)優先日	1992年2月21日		
(33)優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 重合体に支持された触媒

(57)【要約】

【目的】 重合単位として重合性キレート金属種を含有している重合体に支持された触媒を提供する。

【構成】 金属原子に3個またはそれ以上のキレート結合を提供する1個またはそれ以上の多歯配位に配位された重合性キレート金属種の重合単位を含有する、重合体に支持された触媒。

【効果】 エステル交換反応用の不均質触媒として使用したときに、金属が重合体から反応溶液中に浸出されない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合単位として重合性キレート金属種を含有しており、かつ前記金属種は、金属に3個またはそれ以上のキレート結合を提供する1個またはそれ以上の多歯配位子に配位しており、前記多歯配位子の各々は、エチレン性不飽和の1個またはそれ以上の側鎖部位を含有している、重合体に支持された触媒。

【請求項2】 金属種が、アルミニウム、銅、クロム、ハフニウム、鉄、鉛、ニッケル、スズ、チタン、バナジウム、およびジルコニウムから選ばれる、請求項1に記載の触媒。

【請求項3】 重合単位として、(a)モノビニル芳香族単量体の99.9重量%以下、(b)モノビニル芳香族単量体と重合可能な少なくとも2個の活性ビニル基を有する架橋剤の60重量%以下、および(c)重合性キレート金属種が、金属に3個またはそれ以上のキレート結合を提供する1個またはそれ以上の多歯配位子に配位しており、かつ前記多歯配位子の各々は、エチレン性不飽和の1個またはそれ以上の側鎖部位を含有している、前記重合性キレート金属種の約0.1~約20重量%、を含有している、重合体に支持された触媒。

【請求項4】 金属種が、アルミニウム、銅、クロム、ハフニウム、鉄、鉛、ニッケル、スズ、チタン、バナジウム、およびジルコニウムから選ばれる、請求項3に記載の触媒。

【請求項5】 金属種がジルコニウムである、請求項3に記載の触媒。

【請求項6】 モノビニル単量体が、スチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、エチルビニルベンゼン、ビニルクロロベンゼン、またはクロロメチルスチレンから選ばれる、請求項4に記載の触媒。

【請求項7】 架橋剤が、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルトルエン、トリビニルベンゼン、ジビニルクロロベンゼン、フタル酸アリル、ジビニルピリジン、ジビニルナフタレン、ジアクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ビスフェノール-A-ジメタクリレート、テトラ-およびトリ-メタクリル酸ペンタエリトリール、ジビニルキシレン、ジビニルエチルベンゼン、ジビニルスルホン、ジビニルケトン、ジビニルサルファイド、アクリル酸アリル、マレイン酸ジアリル、フマル酸ジアリル、コハク酸ジアリル、炭酸ジアリル、マロン酸ジアリル、修酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、セバシン酸ジアリル、酒石酸ジアリル、珪酸トリアリル、トリアリルトリカーバレート、アコニット酸トリアリル、クエン酸トリアリル、リン酸トリアリル、N, N'-メチレン-ジアクリルアミド、N, N'-メチレン-ジメタクリルアミド、N, N'-エチレン-ジアクリルアミド、トリビニルナ

フタレン、ポリビニルアンスラセン、およびグリコール、グリセロール、ペンタエリトリール、レゾルシノール、およびグリコール類のモノチオールおよびジチオール誘導体のポリアリルエーテルおよびポリビニルエーテル、およびそれらの混合物、から選ばれる、請求項4に記載の触媒。

【請求項8】 多歯配位子が、ビニルベンジルアセチルアセトネートおよび2-[(メタ)アクリルアミドメチル]-1,3-ジケトン、から選ばれる、請求項4に記載の触媒。

【請求項9】 触媒が0.1重量%以上の金属種を含んでいる、請求項4に記載の触媒。

【請求項10】 触媒金属を含有する水不溶性マトリックスから成る樹脂であって、かつ前記マトリックスが、液体を浸透させることが可能である小さい気孔または流路によって透過される固体の共重合体または多孔質構造である、前記樹脂。

【請求項11】 金属が、アルミニウム、銅、クロム、ハフニウム、鉄、鉛、ニッケル、スズ、チタン、バナジウム、およびジルコニウム、から選ばれる、請求項10に記載の樹脂。

【請求項12】 マトリックスが、(1)モノビニル炭素環式芳香族化合物またはアクリル酸またはメタクリル酸のエステル、(2)ポリビニル炭素環式芳香族化合物、2価アルコールと α , β -エチレン性不飽和カルボン酸とのエステル、マレイン酸ジアリル、およびジビニルケトンから成る群から選ばれたポリエチレン性不飽和単量体化合物、および(3)重合性配位子を含有する金属種、から本質的に成る混合物を重合することによって造られる、請求項11に記載の樹脂。

【請求項13】 単量体重量に基づいて、単量体混合物のための溶剤であるが、しかし重合からの結果として生じる共重合体を実質的に膨潤することが可能でない有機液体の25~150重量%に、前記単量体混合物を溶解させながら共重合が行われる、請求項12に記載の樹脂。

【請求項14】 1種またはそれ以上の分散剤、pH緩衝系および安定剤を含有する水性相懸濁重合によって重合が行われる、請求項12に記載の樹脂。

【請求項15】 請求項1に記載の重合体に支持された触媒または請求項10に記載の樹脂の存在において、アルコールの低級アルキルエステルを反応させることによって飽和または不飽和のカルボン酸のエステルを製造することから成る、エステル交換方法。

【請求項16】 触媒中の金属種が、水不溶性であり、化学的に結合しており、かつ重合体のゲルまたはビーズに支持されており、そして前記金属が、アルミニウム、アンチモン、銅、クロム、ハフニウム、鉄、鉛、ニッケル、スズ、チタン、バナジウムおよびジルコニウムから選ばれ、かつ1種またはそれ以上の1,3-ジカルボニ

ル化合物または2-[(メタ)アクリルアミドメチル]-1,3-ジケトンとキレートされている、エステル交換触媒。

【請求項17】 (a)モノビニル単量体の大割合、
(b)少なくとも2個の活性ビニル基を有する架橋用単量体の小割合、および(c)重合性配位子を含有する金属種であって、その金属が、アルミニウム、銅、クロム、ハフニウム、鉄、鉛、ニッケル、スズ、チタン、バナジウムおよびジルコニウムおよびそれらの混合物から成る群から選ばれ、かつ前記重合性配位子が、少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有し、そして前記金属種が、重合性配位子に少なくとも4個の配位子結合を有している、前記重合性配位子を含有する金属種の小割合、から成る単量体混合物の水性分散液における遊離基重合によって造られた、硬質の架橋したばらばらの共重合体ビーズである触媒。

【請求項18】モノビニル単量体がモノビニル芳香族単量体である、請求項17に記載の触媒。

【請求項19】モノビニル芳香族単量体がスチレンであり、そして架橋用単量体がジビニルベンゼンである、請求項17に記載の触媒。

【請求項20】重合性配位子がビニルベンジルアセチルアセトネートまたは2-[(メタ)アクリルアミドメチル]-1,3-ジケトンである、請求項19に記載の触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】本発明は、触媒が重合単位として重合性キレート金属種を含有している重合体に支持された触媒に関する。

【0002】

【発明の背景】触媒は、それ自体の変化を少しも受けることなしに、化学反応の速度を変化させる物質として定義されている。化学反応の速度に多くの変化をもたらすのに、触媒物質の微量だけで充分であることが多い。触媒作用の現象は、1850年の半ばにおいて認められていたが、効率のよい触媒系を開発するのにまだ多くの努力を要する仕事が存在している。

【0003】石油製品の40%以上および有機化学薬品の50%以上は、それらを工業的に製造するための触媒に依存している。有機プロセスにおいて触媒を広範囲に使用することは、労働コストを減少させている連続プロセスに、それらが順応することに多く起因している。また、しばしば、製品の高純度および高均質性は、触媒の選択から生じている。

【0004】触媒反応には、2つの一般的タイプ：均質触媒作用および不均質触媒作用がある。反応体と同じ相において作用する触媒は均質触媒として知られているが、一方において、反応体と別の相において作用する触媒は不均質触媒として知られている。不均質系において

は、触媒と反応体との間に明らかな界面が存在している。触媒は、活性化エネルギーを低くすることによって反応の能率を促進させる。

【0005】有効な不均質触媒を造る多くの試みがなされてきた。パデュー、エス等(Bhadure, S., et. al.), J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1982, 445-450においては、ある種の金属の2,4-ペンタンジオナト錯体を支持するために官能化されている、ジビニルベンゼンで架橋されたポリスチレンのビーズ(beads)から不均質触媒が造られている。これらの金属には、鉄、コバルト、銅、バナジウムおよびジルコニウムが包含される。架橋されたポリスチレンのビーズは、テトラヒドロフラン中で、クロロメチル化され、そして2,4-ペンタンジオンおよびナトリウムエトキサイドで処理される。次いで、官能化されたビーズは、配位子交換反応が重合体に固定された金属錯体を生じるように、2,4-ペンタンジオノ金属錯体と加熱される。

【0006】これらの触媒は、液相エステル交換反応用の不均質触媒として使用されたときに、不利益をこうむる。これらの触媒の貧弱な性能の理由は、金属が重合体から反応溶液中に浸出(leach)されることである。典型的な重合体に支持された触媒においては、金属は、金属が反応溶液中に浸出されるのを防ぐのに効果的である弱い結合によって重合体支持体に結合している。不均質触媒における金属の減少は、不均質触媒の活性を減少させ、望ましくない均質触媒作用へ導いてゆく。

【0007】本発明は、重合プロセス中に、1個またはそれ以上の多歯配位子(polydentate ligands)一前記多歯配位子の各々は、エチレン性不飽和の1個またはそれ以上の側鎖部位(pendant sites)を含有している一に配位している金属を導入して金属に3個またはそれ以上のキレート結合を提供することによって、金属が浸出される問題を解決している。

【0008】本発明の触媒は、多くの他の触媒に反して、活性を有意に減少させることなしに、200-500ppmのアルコール水のレベルを容易に許容することが見出されている。

【0009】

【発明の概要】本発明は、重合単位として重合性キレート金属種を含有している重合体に支持された触媒を指向している。重合性キレート金属種の金属は、金属が、1個またはそれ以上の多歯配位子一前記多歯配位子の各々は、エチレン性不飽和の1個またはそれ以上の側鎖部位(pendant sites)を含有している一に配位して、金属に3個またはそれ以上のキレート結合を提供する、ことから成っている。

【0010】

【発明の詳細】本発明は、他の単量体と反応して重合体

ビーズを生成することが可能なエチレン性不飽和を有する、重合性キレート金属種である。

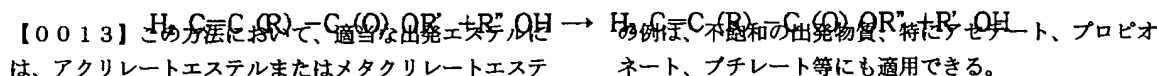
【0011】更に、本発明は、エステル交換法によって、種々なエステル特にメタクリレートベースのエステルおよびアクリレートベースのエステル製造用の高

【0013】この方法において、適当な出発エステルには、アクリレートエステルまたはメタクリレートエステル（式中、Rは、HまたはCH₃であり、そしてR'は、1～4個の炭素原子、好ましくは1または2個の炭素原子を有する低級アルキルである）が包含され；適当な出発アルコールは、式R'' OH（式中、R''は、アルキルまたはシクロアルキル、例えば、3～20個の炭素原子を有する低級アルキルおよびシクロ低級アルキルである）によって表わされる。また、R''は、アルコキシアルキル、アルキルフェノキシアルキル、アルキルポリフェノキシアルキル、フェニルアルキル、アルキルフェニルアルキル、アルキルモルホリノアルキル、アルキルピペリジノアルキル、ハロアルキル、シアノアルキル、アルキルチオアルキル、アルキルイミダゾリジノン、アルキルオキサゾリジン、ヒドロキシアルキル例えばヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル等であり、例えばエチレングリコール、ブタンジオール、ポリオキシエチレンオール等から誘導されたものである。好ましいものは、前記化合物に記載されたアルキル部分が、2～20個の炭素原子を有する低級アルキルである、それらのアルコールである。アルコールの例には、ブタノール、ペンタノール、イソデシルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ポリオキシエチレンのアルキルエーテル、2-（N-オキサゾリジン）エチル、2-（N-モルホリノ）エチル、ジシクロペンテニルオキシエチル等が包含される。また、前述

活性を有する一般的な不均質触媒を指向している。

【0012】本発明の触媒を使用する方法は、例示的な出発物質として不飽和エステルを使用する次の典型的なエステル交換法によって例示することができる：

【化1】



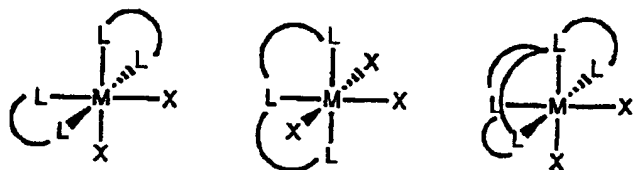
の例は、不飽和の出発物質、特にアセート、プロピオネート、ブチレート等にも適用できる。

【0014】本発明の不均質触媒は、重合業界の当業者によく知られている重合技術のいずれによっても造ることができる。本発明の不均質触媒を製造するための適当な方法には、懸濁重合、塊状重合、および沈殿重合が包含されるが、しかしこれらに限定はされない。

【0015】重合性キレート金属種は、キレート配位子と称される1個またはそれ以上の非金属原子に配位結合することによって結合している中心金属イオンから成っている。ヘキソ環式環は、各環の1部としての中心金属原子と共に形成される。金属に結合するための2個の結合を提供する配位子は、「2有歯（bidentate）」と称される。

【0016】重合性キレート金属種は、1種またはそれ以上の共重合した単量体の存在において、単独重合または重合させることができる。本発明の好ましい態様において、不均質触媒は懸濁重合技術によって製造する。懸濁重合体はゲル状ビーズまたは巨大網状ビーズ（macroreticular beads）の形態にすることができる。好ましくは、本発明の不均質触媒を懸濁重合によって製造したときは、それらは巨大網状である。本発明に適当である重合性キレート金属種は、次の一般式

【化2】



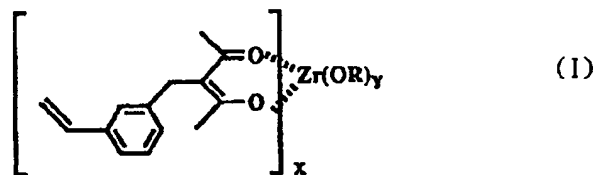
【0017】〔式中、Mは、アルミニウム、アンチモン、銅、クロム、ハフニウム、鉛、ニッケル、スズ、チタン、バナジウム、およびジルコニウムの群から選ばれた金属種であり、Xは、1有歯配位子であり、典型的には、アルコキシド配位子であり、そしてLは、金属と1個より多い結合を有している多有歯配位子である〕によって表わすことができる。更に、Lは、他のL部分または他の共重合性単量体と反応可能なエチレン性不飽和の少なくとも1個の部位を含んでいる。適当な共重合性単量体には次のものが包含される：モノビニル芳香族単量体、例えばスチレン、ビニルトルエン、ビルナフタレン、エチルビニルベンゼン、アクリレート等、架橋不溶

性共重合体を形成するためにモノビニル単量体と重合可能な少なくとも2個の活性ビニル基を有する1種またはそれ以上のポリビニル化合物、例えばジビニルベンゼン、が包含される。

【0018】本発明の触媒物質は、以前に知られていた不均質触媒の改良である。なぜなら、重合体支持体からの金属の浸出は無視してよいからである。

【0019】不均質触媒から反応溶液に金属の浸出するのを防ぐために、金属が、3個またはそれ以上のキレート結合を提供する重合性配位子を有することは重要である。これは、エチレン性不飽和の部位を含有するキレート配位子を有する金属種を使用することによって達成さ

れる。キレート金属種中のエチレン性不飽和（または重合性単位）の部位は、それ自体で、またはキレート金属種が重合体中に導入されるような重合プロセスの間に、他の単量体または架橋剤と、遊離基付加を受けることが可能である。重合体主鎖に結合の部位を提供することはもちろんであるが、金属に3個またはそれ以上のキレート結合を提供する1個またはそれ以上の配位子を有するこ



【0021】（式中、括弧内の構造は、重合性キレート配位子である3-ビニルベンジルアセチルアセトネートを表わし、そしてORは、n-ブトキシド配位子を表わす。3-ビニルベンジルアセチルアセトネートのベンゼン環の置換様式はメタとして示されているが、パラ置換も同様に応用可能である。XおよびYは整数であり、そして3-ビニルベンジルアセチルアセトネートおよびn-ブトキシドの数をそれぞれ示し、かつXは少なくとも2である）。

【0022】本発明方法によって触媒ビーズ中に導入される他の好ましい遷移金属種には、3-ビニルベンジルアセチルアセトネートと、金属アルコキシド $M(OR)_x$ 、金属塩化物 $M(Cl)_x$ 、金属酢酸塩 $M(CH_3COO)_x$ 、および金属酸化物 $M(O)_x$ との錯体が包含される。

【0023】使用される遷移金属種は、典型的なルイス酸触媒（Lewis acid catalysts）であり、そして交換可能な配位子および利用できる配位部位を有している。触媒の活性は、2有齒アセチルアセトネート配位子の配位によって強化される。アセチルアセトネート配位子の配位は、金属種の自己オリゴマー化（self-oligomerization）の範囲を減少させ、そして触媒のために利用できる配位部位を提供する。結果として得られる $M(VBA)_x(OR)_y$ （ $X \geq 2$ ）は、加水分解に対して安定である。

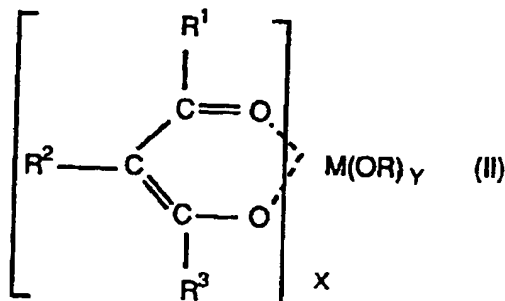
【0024】好ましくは、本発明の触媒は、次の一般式（II）によって表わされる金属のキレート種および／または金属の混合キレートアルコキシド種に基づいている：

【化4】

とによって、反応溶液中への金属の浸出は最少になる。

【0020】例えば、ジルコニウムn-テトラブトキシドは、3-ビニルベンジルアセチルアセトネート（VBA）と反応して、次の図式表示（I）によって表わされる重合性キレート金属種を提供する：

【化3】



【0025】〔式中、Mは、アルミニウム、アンチモン、銅、クロム、ハフニウム、鉄、ルテニウム、パラジウム、鉛、ニッケル、スズ、チタン、バナジウム、およびジルコニウムから選ばれた金属であり、Xは、2より大きいまたは2に等しく、そして $Y + 2X$ は、金属の配位数に等しい、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ、水素、 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_2 - C_{10}$ アルケニル、フェニル、 $C_1 - C_8$ アルキル置換フェニル、 $C_2 - C_8$ アルケニル置換フェニル、ハロゲン置換フェニル、（メタ）アクリルアミド、 $C_1 - C_8$ 置換（メタ）アクリルアミドから成る群から選ばれ、かつ R^1 、 R^2 および R^3 の1個またはそれ以上は、エチレン性不飽和の1個またはそれ以上の部位を含有しており、そしてOR置換基は、アルコキシド基の組合せであるかまたは次の基の1個またはそれ以上から成っている：キレートの前の発生に用いられた前駆体の低級アルコキシド、低級アルキルエステルのアルキル基より高い炭素含量を有するアルコール、すなわちエステル交換用アルコール、から生成されたアルコキシド〕。なお、化学構造（II）は、金属キレートアルコキシド錯体の適当なかつ仮定した構造として表わされている。

【0026】適当なキレート配位子は、選ばれた特別な金属によって変る。一般的に、重合開始剤が金属と反応しないでかつ十分に疎水性である環境を提供するキレート用金属種が適当である。更に、重合性配位子を含んでいる金属種は、触媒を造るのに使用された単量体と共重合することが可能であるべきである。

分散液として遊離基により開始させることにより重合させる。

【0034】重合は、通常、約30～約95℃、好ましくは45～85℃、更に好ましくは50～75℃の範囲の温度において実施する。重合の最初の段階においては、すなわち分散液中の3種の単量体の少なくとも約50%、好ましくは75%またはそれ以上が反応するまでは、低い反応温度を使用することが望ましい。本発明方法に使用する遊離基開始剤は、前述の温度において重合を触媒することが可能な開始剤である。代表的な開始剤は、ジー（4-*t*-ブチルクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジクロヘキシルパーオキシジカーボネート、ジー（*sec*-ブチル）パーオキシジカーボネート、ジー（2-エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジベンジルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、アゾビス（イソブチロニトリル）、アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、*t*-ブチルパーオキシヒバレート、ラウロイルパーオキシaid、ベンゾイルパーオキシaid、*t*-ブチルパーオクトエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等である。本発明のための好ましい開始剤は、ラウロイルパーオキシaidである。使用する開始剤の量は、全単量体重量に基づいて、約0.1～約2%、好ましくは0.3～1%である。

【0035】水性媒質中の分散液形態において重合を行う前記水性媒質には、慣用の分散液添加剤、例えばキサンゴム（*xanthan gum*）〔生合成ポリサッカライド（*biosynthetic polysaccharide*）〕、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）、ポリアクリル酸（およびその塩）、ポリアクリルアミド、珪酸マグネシウム、および加水分解したポリ（スチレン-無水マレイン酸）保護コロイド例えばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシルアルキルセルロース、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ゼラチン、およびアルギン酸塩、緩衝性酸例えばリン酸塩および硼酸塩、およびpH調節用化学薬品例えば水酸化ナトリウムおよび炭酸ナトリウム、の少量を含有している。

【0036】架橋した高分子量共重合体は、好ましくは、約0.02～2mmの範囲内の粒径であってかつ平均粒径が0.2～1mmの程度である硬質のぼららの触媒ビーズとして、反応器から回収される。これらのビーズは、約0.1～約20.0重量%の金属、好ましくは約2.0～約8.0重量%の金属を含んでいる。

【0037】一般的に、本発明の触媒ビーズは、前述の如く懸濁重合によって製造する。用語「懸濁重合」は当業界においてよく知られている用語であり、そして3種の単量体混合物が実質的に不溶性である媒質中に単量体混合物の小滴を懸濁して含んでいる。これは、分散剤または懸濁剤例えば水性懸濁用媒質の場合においてはスチ

レン-無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩、カルボキシメチルセルロース、ベントナイトまたは珪酸マグネシウム分散剤を含有する懸濁用媒質に、任意の添加剤と共に単量体混合物を添加することにより達成させることができる。この媒質を攪拌するときに、単量体相は小滴に分散する。これら小滴のサイズは、分散剤の量、そのタイプおよび攪拌速度等のいくつかの因子に依存する。次いで、重合した小滴〔一般的に「ビーズ（*beads*）」と称される〕は、懸濁用媒質から分離され、所望により更に加工される。

【0038】一般的に、懸濁重合反応を行うための水性相混合物には、水、1種またはそれ以上の分散剤、pH緩衝系および安定剤が含有される。水は脱イオン水である。分散剤は、水性相および有機相反応体と混合性のある任意の界面活性剤である。pH緩衝系は、好ましくは必要なものとして硼酸および水酸化ナトリウムである。安定剤は、懸濁重合反応混合物に用いられる安定剤のいずれのものでもよい。有機相は、前述したようなビーズを造るための開始剤を含有している反応体を含んでいる。前述した金属含有錯体は有機相に含まれている。

【0039】製造例

ジルコニウム*n*-テトラブトキシドを添加した3-ビニルベンジルアセチルアセトン（*3-vinylbenzyl acetylacetone*）をフラスコに入れ有機相を造った。所望により、適当な方法例えば蒸溜によってブタノール副生成物を除いた。この溶液を攪拌し、ジビニルベンゼン、スチレンおよびジイソブチルケトン（*DI BK*）を加えた。約10分間攪拌した後、開始剤であるラウロイルパーオキシaidを加えた。3-ビニルベンジルアセチルアセトンの添加前に、ジルコニウム*n*-テトラブトキシドに*DI BK*を添加するのは避けるべきである。ジルコニウムアルコキシaid錯体は、多くのケトン類と反応するが、しかしジルコニウムビニルベンジルアセチルアセトネート錯体は、ケトン類の存在においても全く安定である。有機相は、重合を避けるために、長時間例えば数分間以下放置させてはならない。

【0040】水性相を造るために、脱イオン水および分散剤を反応フラスコに加えた。この溶液を15分間攪拌して分散剤を溶解させた。溶液を約40℃に僅かに温めることが分散剤を完全に溶解させるのに必要であるかもしれない。分散剤を溶解させた後、分散剤を追加して加え、その溶液を再び15分間ゆるやかに攪拌した。次いで、硼酸を加え、約15分後pHを測定した。典型的なpHは約4であった。次いで、水酸化ナトリウム溶液を加えて僅かに7より大きいpHにした。

【0041】次いで、反応フラスコ中の水性相に、有機相をゆっくり加えた。これらの相は、有機層を上層にして分離したままであった。この溶液上に窒素を散布し、70rpmでゆるやかに攪拌を始めた。次いでこの溶液を約45℃に加熱した。半透明ビーズが生成するのが観察された。約10分後に、30rpmから130rpm

の速度に20rpmづつの増加で段階的に攪拌速度を増加させ、そしてポット（pot）温度を75℃にゆっくり増加させた。この温度を一夜保持した。

【0042】重合が進むにつれて、ビーズは著しく更に不透明になった。翌朝に加熱を止め、ビーズ／水混合物を冷却した。この溶液をデカントし（decant）、ビーズを脱イオン水の3容量ですすいだ。次いで、ビーズをソックスレー（SOXHLET）抽出装置内に入れ、メタノールを用いて一夜中抽出した。次いで、ビーズ生成物を単離し、減圧オープン（oven）中において50℃で乾燥した。後述の表1において、ジルコニウム、銅、鉄およびクロムを含有する触媒ビーズの製造を示した。

【0043】特別な実施例

次の実施例には、本発明が適用されるよく明確にされた例が含まれている。しかし、これらの実施例は、本発明を限定するものとして考えるべきではない。なぜなら、本発明の精神および範囲からはずれることなく、多くの変容がなされるからである。特にことわりがなければ、全ての部は重量部である。

【0044】3-ビニルベンジルアセチルアセトンの製造

ナトリウムアセチルアセトネート308gおよび沃化ナトリウム30gを100mlアセトン（3A分子ふるいにて乾燥したもの）に溶かした液に、ビニルベンジクロライド282ml（70%メタ、30%パラ、アセトン600mlに溶かした液）を滴下しながら加えた。添加中、氷浴を用いてポット温度を50℃以下に保った。NMR用試料が残留ビニルベンジクロライドを示さなくなるまで（約1時間）、この溶液を45～50℃に保

った。次いで、このポットを室温に冷却し、そして冷蔵庫中に一夜置いた。次いで、塩化ナトリウムを濾過し、室温において減圧下でアセトンを除いた。次いで、粗生成物を過剰のトルエン（800ml）に加えて残留しているナトリウム塩を沈殿させた。この溶液を再び濾過し、50℃以下の温度において減圧下でトルエンを除いた。

【0045】重合性キレート金属種の製造

Zr(OBu)₄・BuOH（前述で造った）30gおよび3-ビニルベンジルアセチルアセトン15.9gを含有する溶液に、ヘプタン200gを加えた。この溶液を減圧下で加熱し、そしてブタノール：ヘプタン共沸混合物を上部から除いた（ブタノール：ヘプタン共沸混合物は153mmHgにおいて沸点50℃を有し、10.3重量%ブタノールの組成を有していた）。次いで、残留しているヘプタンをストリッピングにかけ、そしてポット溶液を室温に冷却した。残留しているブタノールをNMR用成分から見積った。

【0046】触媒ビーズ

不均質触媒の一般的製造法は、いま記述された。

【0047】有機層の製造

500mlのエrlenmeyerフラスコ（Erlenmeyer Flask）に、重合性キレート金属種を加えた。この溶液を攪拌し、ジビニルベンゼン、スチレンおよびDIBKを加えた。この溶液を更に10分間追加して攪拌した。次いでラウロイルパーオキサイド開始剤を加え、溶解するまで攪拌した。重合を避けるために、この有機相は長期間放置してはならない。

【0048】

有機相	仕込み量	重量%
3-ビニルベンジルアセチルアセトン	60.3g	29.4%
Zr(OBu) ₄ ・BuOH	32.9g	15.6%
ジビニルベンゼン	61.5g	30.0%
スチレン	28.7g	14.0%
ジイソブチルケトン（DIBK）	20.5g	10.0%
ラウロイルパーオキサイド	2.0g	1.0%
全量：205. g		100%

15分間ゆるやかに攪拌した。硼酸を加え、15分後にpHを調べた（典型的には約4である）。NaOH（50%溶液）を加えて（>5g）、pHを7より僅かに大きくした。酸性条件は避けるべきである。なぜなら、そのような条件は、結果的に生じる加水分解により金属から配位子を裂くからである。

【0050】

水性相	仕込み量	重量%
脱イオンH ₂ O	283.4g	93.0%
分散剤	17.5g	5.7%
硼酸	2.9g	1.0%
NaOH（50%溶液）	（必要として）	0.3%

【0049】水性相の製造

冷却器、攪拌器、および熱電対／温度調節器、および加熱用マントル（mantle）を備えた1リットルの4つ口丸底反応フラスコに、脱イオン水および分散剤を加えた。この溶液を15分間加熱した。分散剤が完全に溶解しないならば、そのときはこの溶液を僅かに温めた（約40℃に）。第2の分散剤を加え、この溶液を更に

全量：303.8g 100%

【0051】手順

反応フラスコ中において、有機相を水性相にゆっくり加えた。加えられたままのこれらの相は分離しており、有機相が上層であった。この溶液上にN₂を散布し、ゆるやかな撹拌を始めた(70rpm)。次いで、この溶液を45℃に加熱した。撹拌を始めた後に短時間に半透明のビーズが生成するのが観察できた。30rpmずつ10分間隔で130rpmの速度まで段階的に撹拌速度を増加させた。このときにおいて、ポット温度を65℃にゆっくりと増加させ、そしてこの温度において一夜中調節した。重合が進むにつれて、ビーズは著しく更に不透明

明になった。翌朝、加熱を止め、ビーズ/水の混合物を冷却した。この溶液をデカントし、脱イオン水の3床容量を用いてビーズをすすいだ。次いで、ビーズをソックスレー抽出用円筒濾紙中に入れ、メタノールを用いて一夜中抽出した。次いで、ビーズを単離し、減圧下で乾燥した。

【0052】実施例においては、次の略字を使用した。DEGDVEは、ジエチレングリコールジビニルエーテルである。DVBは、ジビニルベンゼンである。VBAは、ビニルベンジルアセチルアセトンである。

【表1】

表1

触媒ビーズの製造

実施例No.	DVB(%)	DEGDVE(%)	スチレン(%)	VBA(%)	金属(%) (Exp.)
1	22	0	18	38	Zr=4
2	32	0	0	38	Zr=12
3	15	0	13	54	Zr=17
4	19	0	16	46	Zr=8
5	19	0	16	46	Zr=9
6	17	3	16	46	Zr=5
7	22	0	18	38	Zr=9
8	22	0	18	38	Zr=15
9	19	4	18	38	Zr=5
10*	22	0	19	40	0
11	19	4	18	38	Cu=23
12	29	4	18	38	Zr=4.7
13	40	2	6	38	Zr=5.2
14	41	2.1	6.6	40	Fe=0.33
15	19	4	18	37	Hf=7.3

(注) *: 対照、すなわち金属種を添加してない。

【0053】次の表2は、架橋したDVBの、触媒ビーズの物理的パラメーター (parameter) に対する

関係を示している。

【表2】

表2

試料	Zr (%)	架橋したDVB (%)	表面積	多孔度	孔の直径(平均)
9	5.0	19	123 m ² /g	0.47 cm ³ /g	151Å
12	4.7	29	180 m ² /g	0.64 cm ³ /g	135Å
13	5.2	40	330 m ² /g	0.70 cm ³ /g	82Å

【0054】触媒の評価

触媒ビーズをエステル交換反応器中において評価した。高沸点のアルコール例えばラウリルアルコールの場合においては115℃以下のポット温度を保ったことはもちろんであるが、エステル：アルコール共沸混合物を除くための十分な溶媒を確保するために過剰のエステル(5:1モル比または2:1モル比)を使用して、反応

を行った。報告されている全ての最終転化率は、ポット試料のGLC分析および出発アルコール：生成物エステルの比の比較から得た。また、ポット分析を補強しかつ反応の相対速度に関する情報を得るために、反応器の頭上(overhead)をモニター(monitor)しそして試料採取した。全てのメタクリレートエステル交換反応のために、エステル：アルコールの出発混合物

は、エステル： H_2O 共沸混合物として水を除去することによって、反応の前の分離工程において脱水した。アセテートの反応のためには、無水酢酸エチル、無水の1-ブタノールおよび1-ドデカノールを供給物として使用した。

【0055】次の実施例は、ジルコニウムの極めて少量が触媒によって開離しかつ液体溶液中に失われることを示すエステル交換反応に用いられたときの前述のようにして造られた不均質触媒を比較している。

【0056】実施例16

酢酸ブチル

酢酸エチル223g (2.5モル)、ブタノール37g (0.5モル)、および不均質ジルコニウムビニルベンジルアセチルアセトネート/スチレン/ジビニルベンゼン触媒30gを、攪拌機、熱電対、および10-トレーオルダーショー (10-tray Oldershaw) 分溜カラムを備えた500mlフラスコに加えた。この混合物を大気圧下において加熱し、酢酸エチルおよびエタノールの共沸混合物を分溜カラムの上部から除去しながら、還流させた。カラム頂上における温度が72~74℃であり、そしてポット内の温度が82~85℃である間、この方法で約6時間反応を続けた。このエステル交換反応において、ガス-液体クロマトグラフィー分析によると、BuOHの転化率80%および酢酸ブチルへの選択率>99%を示した。

【0057】この液体溶液のZrを分析し、そして<1ppmのZrを含んでいることを見出した。この溶液をデカントし、そして酢酸エチルおよびBuOHの新しい仕込み物を加えた。触媒を前述と同様のバッチで12サイクル使用したが活性の明らかな減少はなかった。

【0058】実施例17

酢酸ドデシル

酢酸エチル214g (2.4モル)、1-ドデカノール86g (0.46モル)、および不均質ジルコニウムビニルベンジルアセチルアセトネート/スチレン/ジビニルベンゼン触媒30gを、攪拌機、熱電対、および10-トレーオルダーショー (10-tray Oldershaw) 分溜カラムを備えた500mlフラスコに加えた。この混合物を大気圧下において加熱し、酢酸エチルおよびエタノールの共沸混合物を分溜カラムの頂上から除去しながら、還流させた。カラム頂上における温度が72~74℃であり、そしてポット内の温度が82~85℃である間、6時間反応を続けた。ガス-液体クロマトグラフィー (GLC) 分析によると、1-ドデカノールの転化率37%および選択率>95%を示した。

【0059】実施例18

メタクリル酸ブチル

メタクリル酸メチル、1-ブタノールの5:1モル比を含有する反応混合物206gおよび防止剤としてのフェノチアジン100ppmを、攪拌機、熱電対、および1

0-トレーオルダーショー (10-tray Oldershaw) 分溜カラムを備えた500mlフラスコに加えた。これに、不均質ジルコニウムビニルベンジルアセチルアセトネート/スチレン/ジビニルベンゼン触媒30gを加えた。この混合物を大気圧下において加熱し、メタクリル酸メチルおよびメタノールの共沸混合物を分溜カラムの上部から除去しながら、還流させた。カラムにおける温度が64~67℃であり、そしてポット内の温度が101~107℃である間、この方法で約6時間反応を続けた。ガス-液体クロマトグラフィー (GLC) 分析によると、1-ブタノールの転化率60%およびメタクリル酸ブチルへの選択率>99%を示した。この液体溶液のZrを分析し、そして<2ppmのZrを含んでいることを見出した。

【0060】実施例19

メタクリル酸ドデシル

メタクリル酸メチル、1-ドデカノールの5:1モル比を含有する反応混合物206gおよび防止剤としてフェノチアジン100ppmを、攪拌機、熱電対、および10-トレーオルダーショー (10-tray Oldershaw) 分溜カラムを備えた500mlフラスコに加えた。これに、不均質ジルコニウムビニルベンジルアセチルアセトネート/スチレン/ジビニルベンゼン触媒30gを加えた。この混合物を大気圧下において加熱し、メタクリル酸メチルおよびメタノールの共沸混合物を分溜カラムの上部から除去しながら、還流させた。カラムにおける温度が64~67℃であり、そしてポット内の温度が101~107℃である間、この方法で6時間反応を続けた。ガス-液体クロマトグラフィー (GLC) 分析によると、1-ドデカノールの転化率30%およびメタクリル酸ドデシルへの選択率>95%を示した。この液体溶液のZrを分析し、そして<2ppmのZrを含んでいることを見出した。

【0061】比較例

この比較例においては、前述で引用したエス. バデュア等 (S. Bhadure) の教示に従って、ペンタン-2, 4-ジオナトジルコニウム部分を含有する重合体を、段階法において造った。第1段階において、2, 4-ペンタンジオナト単位を含有する重合体を既知方法により造った。別の第2段階において、配位子交換法によりジルコニウムを導入した。この段階手順は、ジルコニウムに2つだけのキレート結合を提供する。なぜなら、2, 4-ペンタンジオナト単位は、第1工程において空間的に固定されるからである。これは、重合性キレート金属種を重合プロセス中に直接導入し、そして金属を3個またはそれ以上のキレート結合を通して結合させる、本発明において造られた触媒と対照的である。前者の触媒においては、ジルコニウムが溶液の中に有意に失われることを示している。

【0062】Zr (OBu)₄・BuOHを使用しない

以外は、触媒の製造に記述したようにして、ビニルベンジルアセチルアセトン／スチレン／ジビニルベンゼン重合体ビーズを造った。次いで、これら重合体ビーズ（13.7 g）を、5：1モル比のメタクリル酸メチル：1-ブタノール617 gを含有する溶液であって、これに均質 $Zr(OBu)_4 \cdot BuOH$ 0.925 gおよび防止剤としてハイドロキノンのモノメチルエーテル500 ppmを加えた溶液、のエステル化反応において評価した。6時間後に、1-ブタノールの転化率67%を達成した。比較のために、均質 $Zr(OBu)_4 \cdot BuOH$ は、同じ時間にわたって<10%転化率を生じた。これは、2, 4-ペンタンジオン含有の重合体ビーズに、

ジルコニウムが導入されたことを示唆している。

【0063】反応溶液をデカントし、そして5：1のメタクリル酸メチル：1-ブタノール617 gの新しい仕込み物を加えた。6時間後に、転化率<5%を達成した。最初のデカントした溶液の分析によると、 Zr の>90%が溶液中にあり、それ故 Zr が重合体ビーズの中に導入されていないことを示していた。それらの重合体ビーズを使用する次の実験においては活性は示されなかった。従って、ジルコニウムは、反応の間にビーズから浸出され、ほとんどまたは全く触媒活性のない重合体ビーズを残したことになる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵ C 08 F 30/04	識別記号 MNT	庁内整理番号 7242-4 J	F I	技術表示箇所
(72) 発明者 クリスチン マックデイド アメリカ合衆国ペンシルバニア州ノース ウェールズ, ウェスト プロスペクト ア ベニュー 490	(72) 発明者 ジェレミア ジェサジャ ベンター アメリカ合衆国ペンシルバニア州テルフォ ード, ジェームズ ドライブ 7	(72) 発明者 マリオ ジュイゼッペ ルチアーノ ミラ ベリ アメリカ合衆国ペンシルバニア州ハーシャ ム, ブラウンストーン レーン 123		